

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE IS BLANK (USPTO)

4162 BE
FR

(51) Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

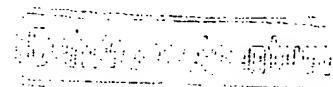
(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 23 C 11/08

C 03 C 17/22



DE 30 05 797 A 1



(11)

Offenlegungsschrift 30 05 797

(21)

Aktenzeichen: P 30 05 797.7

(22)

Anmeldetag: 13. 2. 80

(43)

Offenlegungstag: 28. 8. 80

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

14. 2. 79 Schweiz 1412-79

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum kontinuierlichen Ablagern einer Schicht eines Feststoffs auf der Oberfläche eines auf hohe Temperatur gebrachten Substrats und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

(71)

Anmelder:

Societa Italiana Vetro SIV S.p.A., San Salvo, Chieti (Italien)

(74)

Vertreter:

Müller-Börner, R., Dipl.-Ing.; Wey, H.-H., Dipl.-Ing.; Körner, E., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München

(72)

Erfinder:

Kalbskopf, Reinhard, Onex; Baumberger, Otto, Carouge (Schweiz)

3005797

- 1 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum kontinuierlichen Ablagern einer Schicht eines aus der Reaktion von mindestens zwei gasförmigen oder in einem Gas verdünnten Reaktionsmitteln resultierenden Feststoffs auf der Oberfläche eines auf hohe Temperatur gebrachten Substrats, wobei in dem Gas unterschiedliche laminare Ströme eines jeden Reaktionsmittels gebildet und diese Ströme auf das Substrat ausgespritzt werden, indem man sie durch reziproken tangentialen Kontakt zueinander bringt, wobei man die Ströme und das Substrat relativ verschiebt, so daß die Ströme nacheinander auf bestimmte Bereiche des Substrats geleitet werden, daß man kennt, daß die Ströme die Form geradliniger gasförmiger Vorhänge aufweisen, wobei die Querprofile eines jeden zu einer fiktiven, allen Strömen gemeinsamen Kante hin zusammenlaufen, daß man diese Vorhänge und/oder das Substrat auf eine Weise anordnet, daß die Kante im wesentlichen in der Ebene der Substratoberfläche enthalten bleibt, daß man das Substrat und die Vorhänge in einer im wesentlichen senkrechten Richtung zu der gemeinsamen Kante auf eine Weise verschiebt, daß diese Kante im wesentlichen in der Ebene der Substratoberfläche gehalten wird, daß man die Gase, die bei der Reaktion ausgestoßen werden, die sich aus dem Aufschlag der Ströme auf dem Substrat ergibt, dazu zwingt, oberhalb eines vorbestimmten Abschnitts dieses

- 2 -

030035/0798

BAD ORIGINAL

3005797

- 2 -

Substrats, der sich auf beiden Seiten der Kante erstreckt, abzufließen, und daß man diese Gase am Ende des Substratabschnitts gegenüber der gemeinsamen fiktiven Kante der Vorhänge entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den gasförmigen Vorhängen mindestens um drei handelt, und daß diese Seite an Seite in seitlicher Berührung von jeweils zweien angeordnet sind, und dadurch, daß der mittlere Vorhang aus dem Strom des ersten Reaktionsmittels besteht, während die seitlichen Vorhänge aus dem gasförmigen Strom des anderen Reaktionsmittels bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 2 zum Ablagern einer SnO_2 -Schicht mittels Reaktion von SnCl_4 bzw. einer TiO_2 -Schicht mittels Reaktion von TiCl_4 und Wasserdampf, die in einem inerten Trägergas verdünnt sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom der SnCl_4 -Verdünnung bzw. der Strom der TiCl_4 -Verdünnung den Mittelvorhang bildet, während die seitlichen Vorhänge aus der Verdünnung von Wasserdampf gebildet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem zur Schaffung einer mit Antimon dotierten SnO_2 -Schicht ein zusätzliches Reaktionsmittel in Form einer SbCl_5 -Verdünnung in einem inerten Gas verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß man diese SbCl_5 -Verdünnung der SnCl_4 -Verdünnung hinzufügt, bevor man den mittleren gasförmigen Vorhang bildet.

- 3 -

030035/0780

3005797

- 3 -

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Schaffung einer mit Fluor dotierten SnO_2 -Schicht ein zusätzliches Reaktionsmittel aus HF in Gasform verwendet wird, und daß man dieses Reaktionsmittel der Wasserdampf-Verdünnung vor der Bildung der seitlichen Vorhänge hinzufügt.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Abschwächen der Reaktion SnCl_4 und den Wasserdampf in Gegenwart eines Reduktionsmittels miteinander reagieren läßt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Methanol, CH_3OH , in die Wasserdampfverdünnung gibt, um das Reduktionsmittel in situ zu erhalten.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas aus einer Mischung von Stickstoff und Wasserstoff gebildet wird, wobei der Wasserstoff das Reduktionsmittel darstellt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas aus 60% Stickstoff und 40% Wasserstoff gebildet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 4 und einem der Ansprüche 6 bis 8.
11. Verfahren nach Anspruch 5 und einem der Ansprüche 6 bis 8.

- 4 -

030035/0798

~~BAD ORIGINAL~~

3005797

- 4 -

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch mindestens

- eine Quelle eines ersten gasförmigen oder in einem Trägergas verdünnten Reaktionsmittels,
- eine Quelle eines zweiten gasförmigen oder in einem Trägergas verdünnten Reaktionsmittels,
- ein Gebläse mit drei Düsen, die jeweils eine Öffnung haben, die aus einem geradlinigen Schlitz besteht und deren seitliche, die Längskanten eines jeden Schlitzes begrenzende Wände zu einer allen drei Düsen gemeinsamen Linie zusammenlaufen, wobei eine erste dieser Düsen mit einer ersten Längskante ihrer Ausstoßöffnung neben einer Längskante der Ausstoßöffnung einer zweiten Düse liegt und mit der zweiten Längskante der Öffnung neben einer Längskante der Ausstoßöffnung der dritten Düse,
- eine erste und eine zweite Ablenkfläche, die sich über eine bestimmte Länge auf beiden Seiten der Düsen von dem zweiten Längsrand der Ausstoßöffnung der zweiten bzw. der dritten Düse aus erstrecken, wobei die Ablenkflächen koplanar zueinander und mit den Längskanten der Öffnungen der Düsen des Gebläses verlaufen und kinematisch formschlüssig mit diesem Gebläse verbunden sind,
- ein Verteilernetz, das die Quelle des ersten Reaktionsmittels mit der ersten Düse des Gebläses verbindet,
- ein zweites Verteilernetz, das die Quelle des zweiten Reaktionsmittels mit der zweiten und der dritten Düse des Gebläses verbindet,
- Mittel zur Mitnahme des Substrats und des Gebläses in Relativbewegung in im wesentlichen senkrechter Richtung zu der fiktiven Linie,

- 5 -

030035/0790

BAD ORIGINAL

3005797

- 5 -

- Mittel zum Konstanthalten im Verlauf der Relativbewegung des Abstandes, der die Ebene mit den Öffnungen der Düsen des Gebläses und die Ablenkflächen von der Substratfläche trennt, wobei dieser Abstand im wesentlichen demjenigen zwischen den Düsen des Gebläses und der fiktiven Linie entspricht,
- eine Einrichtung, um die Reaktionsgase zu entfernen, die sich in dem Raum zwischen den Ablenkflächen und der Substratoberfläche entwickeln, ausgehend von den am weitesten von den Öffnungen der Düsen entfernten Enden dieses Raumes.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite der die Ausstoßöffnungen der Düsen des Gebläses bildenden Schlitze mindestens 1/10 mm und höchstens 2/10 mm beträgt.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Ablenkfläche mit einer Schicht eines chemisch inerten Metalls oder einer Legierung derartiger Metalle bedeckt sind.

15. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Ablenkfläche mit einer Schicht eines chemisch inerten Metalloxids bedeckt sind.

16. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Ablenkfläche sich auf beiden Seiten der Düsen des Gebläses auf einer Länge von zwischen 10 und 20 mal die Breite der Schlitze erstrecken, die die Ausstoßöffnungen der Düsen bilden.

030035/0798

- 6 -

3005797

- 6 -

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß der die Ablenk-
flächen und die Substratoberfläche trennende Abstand
zwischen 3 und 6 mm beträgt.

Se/MP - 27 562

- 7 -

030035/0799

BAD ORIGINAL

PATENTANWÄLTE

Müller-Börner & Wey

3005797

7

D-1 BERLIN-DAHLEM 33 · PODBIELSKIALLEE 68

D-8 MÜNCHEN 22 · WIDENMAYERSTRASSE 49

BERLIN: DIPL.-ING. R. MÜLLER-BÖRNER

MÜNCHEN: DIPL.-ING. HANS-HEINRICH WEY
DIPL.-ING. EKKEHARD KÖRNER

SOCIETA ITALIANA
VETRO - SIV - S.p.A.

Berlin, den 13. Februar 1980

Verfahren zum kontinuierlichen Ablagern einer Schicht
eines Feststoffs auf der Oberfläche eines auf hohe Temperatur
gebrachten Substrats und Vorrichtung zur Durchführung des
Verfahrens

(Priorität: Schweiz, Nr. 1412/79 vom 14. Februar 1979)

37 Seiten Beschreibung mit
17 Patentansprüchen
2 Blatt Zeichnungen

MP - 27 562

030035/0799

BERLIN: TELEFON (030) 8312088
KABEL: PROPINDUS · TELEX 0184057

MÜNCHEN: TELEFON (089) 225585
KABEL: PROPINDUS · TELEX 0524244

3005797

- 8 -

Es sind bereits verschiedene Verfahren und Vorrichtungen zum Beschichten eines Substrats, beispielsweise einer Glasplatte, mit einer Schicht eines Halbleitermaterials, beispielsweise Zinnoxid, vorgeschlagen worden, einer Schicht, die gleichzeitig eine derjenigen des Substrats ausreichend vergleichbare Transparenz, eine relativ geringe elektrische Widerstandskraft und einen erhöhten mechanischen Widerstand aufweist.

Neben anderen Verfahren hat man insbesondere versucht, zu diesem Zweck die unter der englischen Bezeichnung der Chemical Vapor Deposition oder C. V. D. bekannte Technik zu verwenden. Man kennt insbesondere aus dem Artikel von H. Koch "Elektrische Untersuchungen an Zinndioxydschichten" (Phys. Stat. 1963, Bd. 3, S. 1059 ff) ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Ablagern einer dünnen Schicht aus SnO_2 auf einem Glasplättchen durch Reaktion von SnCl_4 und H_2O , die in verdünnter Form in einem Trägergas in Gegenwart von Luft in gegenseitigen Kontakt mit der Oberfläche des vorher auf eine Temperatur in der Größenordnung zwischen 200 und 400°C erhitzten Glasplättchens gebracht werden. Diese beiden gasförmigen Reaktionsmittel werden mittels eines Gebläses mit zwei koaxialen Düsen auf das Glas aufgebracht, von denen die mittlere Düse die gasförmige Verdünnung des SnO_2 enthält, während die äußere Düse mit einer gasförmigen Verdünnung von H_2O gespeist wird.

Es sind auch ein dem vorbeschriebenen sehr ähnliches Verfahren und eine Vorrichtung vorgeschlagen worden, insbesondere in der DE-OS 21 23 274, wobei außerdem ein Dotierung der

- 8 -

930035/0799

3005797

- 9 -

auf dem Substrat, im vorliegenden Fall ebenfalls einem Glasplättchen, aufgebrachten SnO_2 -Schicht durch Antimon erhalten werden kann, um die elektrische Widerstandskraft dieser Schicht zu verringern. Zu diesem Zweck wurde insbesondere außerdem SbCl_3 in in einem Trägergas verdünnter Form, hier Stickstoff, verwendet, das in Gegenwart von SnCl_4 und H_2O über das Substrat geleitet wird mittels eines Gebläses mit drei koaxialen Düsen, die jeweils einen der vorerwähnten Bestandteile aufnehmen. Die Kombinationsreaktion findet hier dicht am Substrat und mit einer gewissen Entfernung von den drei Düsen des Gebläses statt.

Im einen wie im anderen der vorerwähnten Fälle handelt es sich um Verfahren und Vorrichtungen, die allein zur Beschichtung von Plättchen mit einer relativ geringen Größe durch eine dotierte oder nicht dotierte Schicht von SnO_2 bestimmt sind, auf denen diese Beschichtung durch Ablagerung in Längsrichtung in bezug auf das Gebläse und die Plättchen durchgeführt wird. Die erhaltene Ablagerung erscheint dann in Form eines Bandes aus Zinnoxid mit Transparenzeigenschaften, die über die Gesamtlänge des Bandes recht ungleichmäßig sind. Die Mischung der von einem Gebläse der vorbeschriebenen Art ausgestoßenen Reaktionsmittel ist nicht völlig homogen, so daß die erhaltene Ablagerung Bereiche mit unterschiedlicher Dicke und Zusammensetzung in Form von parallelen Streifen zur entsprechenden Achse der Bewegung aufweist, der Gebläse und Substrat unterliegen.

Hier ist festzustellen, daß, wenn sie auch trotz allem annehmbar sind, wenn es sich darum handelt, Substrate mit relativ geringen Ausmaßen zu beschichten, die beschriebenen

- 9 -

030036/0798

3005797

-10-

Verfahren und Vorrichtungen sich doch als praktisch nicht verwendbar erweisen, wenn es sich um eine bedeutende industrielle Auswertung handelt, die sich auf die Beschichtung von Substraten besonders großen Ausmaßes beziehen, wie beispielsweise im Fall von praktisch endlosen Glasbändern, die mehrere Meter breit sein können, wie man sie beispielsweise durch das sog. "Float"-Verfahren erhält.

Wenn man die vorbeschriebenen Verfahren und Vorrichtungen für eine solche Anwendung verwenden wollte, müßte man entweder auf der gesamten Breite des Glasbandes eine Vielzahl von Gebläsen der beschriebenen Art anordnen - und man stelle sich die Komplexität der daraus entstehenden Einrichtung vor -, oder man müßte nur von einer beschränkten Anzahl Gebläsen Gebrauch machen, die ein Mechanismus mit abwechselnder sehr schneller Bewegung quer zur Achse des Vorbeilaufs dieser über das Band ziehen müßte, um die Beschichtung der Gesamtheit der Oberfläche dieses Bandes zu gewährleisten. Es ist offensichtlich, daß keine dieser Lösungen es ermöglicht, eine ausreichend homogene SnO_2 -Beschichtung zu erhalten, die gleichzeitig die niedrigste elektrische Leitfähigkeit, die Durchlässigkeit und das allgemeine Aussehen guter Qualität, wie sie für das Endprodukt erwünscht sind, bieten. Da es sich um ein Glas handelt, das sowohl zur Herstellung von Fenstern oder Türen von Gebäuden als auch für Fenster oder Windschutzscheiben beispielsweise von Fahrzeugen aller Art bestimmt ist, ist verständlich, daß vergleichbare Leistungen höchst wünschenswert sind.

- 10 -

030035/0799

3005797

- 10 - 11

Hierzu muß noch die weitere Fähigkeit kommen, die die SnO₂-Beschichtungen haben müssen, nämlich, mechanische oder thermische Behandlungen nicht zu behindern, denen die Glasplatten gewöhnlich unterworfen werden können. Insbesondere wäre es erforderlich, daß derartige mit dotiertem oder nicht dotiertem SnO₂ beschichtete Glasplatten durch Einwirkung auf die eine oder auf die andere ihrer Seiten mit Diamanten schneidbar sein müssen, ohne daß die Güte der SnO₂-Beschichtung beeinträchtigt werden könnte. Ebenso muß möglich sein, daß man die Glasplatten, die man durch Ausschneiden aus derartigen Platten erhält, einem Härtungsvorgang unterwirft, ohne daß eine mechanische oder optische Beeinträchtigung ihrer Beschichtung eintritt. Schließlich wäre es wünschenswert, derartige Platten unter Wärmeeinwirkung wölben zu können, insbesondere, um aus ihnen beispielsweise Windschutzscheiben oder Rückfenster für Fahrzeuge herstellen zu können, und zwar ebenfalls ohne Veränderung der vorerwähnten Eigenschaften geringer elektrischer Widerstandskraft, guten mechanischen Verhaltens, guter Durchsichtigkeit und Lichtreflexion, die über die gesamte Fläche der Platten so homogen wie möglich sein soll.

Die Gesamtheit dieser Leistungen kann durch Verwendung der beschriebenen Verfahren oder Vorrichtungen dieser Art nicht erhalten werden, d.h. derer, die es nur ermöglichen, einzeln eine sehr beschränkte Glasfläche zu behandeln.

Wahrscheinlich hat die Beschäftigung mit der vorerwähnten Ausführung dazu geführt, die beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen durch die Verfahren und Vorrichtungen zu ersetzen, die insbesondere den Gegenstand der US-PS'en 3 850 679 und 3 888 649 sowie der GB-PS 1 507 996 bilden.

- 11 -

030035/0799

BAD ORIGINAL

3005797

- XI - 12

In allen diesen Unterlagen wird ganz allgemein Bezug genommen auf eine Verteilervorrichtung für vorher zubereitete Reaktionsgase, in der diese Gase auf die Oberfläche der Glasplatte gleichzeitig über die gesamte Breite dieser Platte hinweg geleitet werden, und zwar in Form zweier aufeinanderfolgender Vorhänge in den beiden ersten Patenten sowie in der Form eines tangential zum Glas geführten gasförmigen Stroms auf einer bestimmten Länge der Platte im dritten Patent.

Diese Vorrichtungen können aber für die Durchführung der C. V. D.-Verfahren der vorerwähnten Arten nicht geeignet sein, die zur Ablagerung von dotierten oder nicht dotierten SnO_2 -Beschichtungen bestimmt sind, weil das Hinzutreten einer gasförmigen SnCl_4 - und H_2O -Mischung nahe der Verteileröffnung dieser Vorrichtungen eine vorzeitige und starke Reaktion dieser Bestandteile hervorrufen würde aufgrund der relativ hohen Temperatur, die praktisch gleich der des zu beschichtenden Glases ist (in der Größenordnung von 400°C), welche die Wände der diese Öffnung begrenzenden Vorrichtungen aufweisen würden. Man erhielte aus diesem Grunde zwei zusätzliche Nachteile, d.h. einerseits das mehr oder weniger deutliche Verstopfen der Austrittsöffnungen der Verteilervorrichtungen und andererseits über das Glas hinweg die Erzeugung einer SnO_2 -Ablagerung von besonders inhomogener Art mit sehr veränderlicher Qualität in allen ihren elektrischen, mechanischen oder physischen Aspekten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum kontinuierlichen Ablagern einer sich aus der Reaktion mindestens zweier gasförmiger oder in dem Gas aufgelöster Reaktionsmittel ergebenden Feststoffsschicht auf der

030035/0799

- 12 -

BAD ORIGINAL

3005797

- ~~12~~ - 13

Oberfläche eines auf hohe Temperatur gebrachten Substrats zu schaffen sowie eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens anzugeben, die es ermöglichen, alle vorerwähnten Nachteile und Mängel zu vermeiden.

Für das Verfahren wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Ströme die Form geradliniger gasförmiger Vorhänge aufweisen, wobei die quergerichteten Profile eines jeden dieser zu einer allen Strömen gemeinsamen fiktiven Kante hin zusammenlaufen; daß man diese Vorhänge und/oder das Substrat in der Weise anordnet, daß die Kante im wesentlichen in der Ebene der Substratoberfläche liegt; daß man das Substrat und die Vorhänge relativ in einer im wesentlichen senkrechten Richtung zur gemeinsamen Kante verschiebt und in einer Weise, daß diese Kante im wesentlichen in der Ebene der Substratoberfläche gehalten wird; daß man die aus der sich aus dem Zusammenprall der Ströme auf dem Substrat ergebenden Reaktion ausgestoßenen Gase zwingt, oberhalb eines vorbestimmten Abschnitts dieses Substrats abzufließen; und daß man diese Gase am Ende des gegenüber der fiktiven gemeinsamen Kante der Vorhänge liegenden Substratabschnitts entfernt.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens gibt es drei dieser gasförmigen Vorhänge, die immer zu zweit in Berührung miteinander stehen, wobei der Mittelvorhang aus dem Strom des ersten Reaktionsmittels und die beiden seitlichen Vorhänge aus dem gasförmigen Strom des anderen Reaktionsmittels bestehen.

- 13 -

030035/0799

3005797

- 14 -

Wenn dieses Verfahren durchgeführt wird, um auf einem Substrat, insbesondere einer auf hohe Temperatur von beispielsweise etwa 600°C gebrachten Glasplatte, eine SnO₂-Beschichtung durch Reaktion von flüssigem SnCl₄ und H₂O-Dampf abzulagern, die in einem inerten Trägergas wie Stickstoff verdünnt wurden, besteht der Mittelvorhang aus der gasförmigen Verdünnung von SnCl₄, während die seitlichen Vorhänge aus der Verdünnung von Wasserdampf bestehen.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens, die erfindungsgemäß folgende Merkmale aufweist:

- Eine Quelle eines ersten gasförmigen oder in einem Trägergas verdünnten Reaktionsmittels,
- eine Quelle eines zweiten gasförmigen oder in einem Trägergas verdünnten Reaktionsmittels,
- ein Gebläse mit drei Düsen, die jeweils eine Öffnung aufweisen, die aus einem geradlinigen Schlitz besteht und deren seitliche Wände, die die Längskanten eines jeden Schlitzes begrenzen, zu einer allen drei Düsen gemeinsamen Linie zusammenlaufen, wobei die erste dieser Düsen mit einer ersten Längskante ihrer Ausstoßöffnung neben einer Längskante der Ausstoßöffnung einer zweiten Düse liegt und mit der zweiten Längskante dieser Öffnung mit einer Längskante der Ausstoßöffnung der dritten Düse,
- eine erste und eine zweite Ablenkfläche, die sich über eine vorbestimmte Länge hinweg auf beiden Seiten der Düsen erstrecken, ausgehend von der zweiten Längskante der Ausstoßöffnung der zweiten bzw. der dritten Düse, wobei die Ablenkflächen untereinander und mit den Längskanten der Düsenöffnungen des Gebläses koplanar und kinematisch mit diesem Gebläse formschlüssig verbunden sind,

030035/0799

- 14 -

BAD ORIGINAL

- 14 - 15

- ein erstes Verteilernetz, das die Quelle des ersten Reaktionsmittels mit der ersten Düse des Gebläses verbindet,
- ein zweites Verteilernetz, das die Quelle des zweiten Reaktionsmittels mit der ersten und der dritten Düse des Gebläses verbindet,
- Mittel zur Mitnahme des Substrats und des Gebläses in Relativbewegung in eine im wesentlichen senkrechte Richtung zur fiktiven Linie,
- Mittel, um im Verlauf dieser Relativbewegung den Abstand konstant zu halten, der die Ebene mit den Öffnungen der Düsen des Gebläses und die Ablenkflächen der Substrat-oberfläche trennt, wobei dieser Abstand im wesentlichen gleich dem zwischen den Düsen des Gebläses und der fiktiven Linie liegenden ist,
- mindestens eine Einrichtung, um die sich in dem Raum zwischen den Ablenkflächen und der Oberfläche des Substrats bildenden Reaktionsgase zu entfernen, ausgehend von den am weitesten von den Öffnungen der Düsen entfernt liegenden Enden dieses Raumes.

Wie sich aus folgendem ergibt, ermöglichen das Verfahren und die Vorrichtung der vorerwähnten Art auf wirkungsvolle Weise mit sehr hoher Geschwindigkeit die Beschichtung von Glasplatten oder -plättchen mit einer SnO_2 -Beschichtung von ausgezeichneter Homogenität, die Leistungen von sehr hohem Niveau auf der Ebene des mechanischen Verhaltens und der elektrischen und optischen Eigenschaften jeder Art garantieren.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

3005797

- 15 - 16

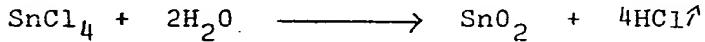
Einzelheiten, Vorteile und Anwendungen der Erfindung werden nachstehend anhand eines in der Zeichnung sehr schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Gesamtansicht,

Fig. 1a und 1b Ansichten von Abwandlungen der Ausführung entsprechend Fig. 1,

Fig. 2 eine perspektivische Teilansicht eines Elements der Vorrichtung nach Fig. 1 im senkrechten Schnitt und in vergrößertem Maßstab.

Mit der in der Zeichnung dargestellten Vorrichtung soll durch das sogen. C. V. D.-Verfahren auf einem Substrat, im vorliegenden Fall einer auf hohe Temperatur gebrachten Glasplatte V, eine Beschichtung aus Zinnoxid SnO_2 abgelagert werden unter Verwertung der folgenden chemischen Reaktion:



Zu diesem Zweck umfaßt die Vorrichtung vor allem eine Reihe von Walzen 1, auf denen die Platte V aufliegt und sich in Richtung F verschiebt, wobei diese Walzen durch einen (nicht dargestellten) Elektromotor im Gegenuhrzeigersinn in Drehung mitgenommen werden und selbstverständlich eine der Größe der zu tragenden Glasplatte kompatible Größe aufweisen. Die Drehgeschwindigkeit der Walzen 1 wird so gewählt, daß die Verschiebung der Platte V

3005797

- 16 - 19

mit einer Lineargeschwindigkeit von einigen Metern pro Minute stattfindet, und zwar in der Größenordnung von 1 bis 10, dem jeweiligen Fall entsprechend.

Oberhalb dieser Walzenreihe 1 weist die dargestellte Vorrichtung ein Gebläse 2 auf, dessen konstruktives Grundprinzip Gegenstand der Fig. 2 ist, auf die im folgenden Bezug genommen wird. Dieses Gebläse enthält drei unterschiedliche Düsen 3, 4 bzw. 5, die sich längsseits in Parallelrichtung zu den vorerwähnten Walzen 1 über eine der Breite der Glasplatte V entsprechende Länge erstrecken. Derartige Düsen können eine Länge von mehreren Metern haben. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind die Düsen 3 bis 5 durch Zusammenbau langgestreckter Walzprofile 6a und 6b, 7a und 7b, 8a und 8b gebildet, die ihrerseits mittels irgendwelcher geeigneter Mittel an zwei Profilpaaren 9a und 9b bzw. 10a und 10b befestigt sind, die zwischen sich Durchlässe 11, 12 und 13 begrenzen, die mit den Düsen 3, 4 bzw. 5 in Verbindung stehen.

Die Seitenwände 3a und 3b, 4a und 4b, 5a und 5b der Düsen 3 bis 5 laufen zu einer gemeinsamen Linie L zusammen, die im Abstand von der Ebene liegt, die die Unterseite der Profile 6a und 6b in einer Länge in der Größenordnung von beispielsweise 3 bis 6 mm umfaßt. Außerdem haben die Ausgangsoffnungen der Düsen 3, 4 und 5, die die Form von drei länglichen Schlitten aufweisen, welche sich über die gesamte Länge der Profile 6a, 7a, 7b und 6b erstrecken, eine Breite von einigen Zehntelmillimetern, beispielsweise 1/10 oder 2/10.

Die Breite der Unterseite der Profile 6a und 6b liegt vorzugsweise zwischen 10 und 20mal die Gesamtbreite der Ausgangsschlitte der Düsen 3 bis 5.

030035/0799

- 17 -

3005797

- 17 - 18

Vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, wird diese Unterseite der Profile 6a und 6b mit einer chemisch inerten Metallschicht oder einer Legierung dieser Metalle oder auch von Metalloxiden beschichtet. Beispielsweise kann das Metall Gold oder Platin sein. Die Oxide können aus SnO_2 , SiO_2 oder Al_2O_3 ausgewählt werden.

Die Metalle und üblichen Legierungen wie Stahl oder Messing haben in Gegenwart von Wasserstoff katalytische Eigenschaften, die die Steuerung der gewünschten Reaktion beeinträchtigen können, um eine Ablagerung von SnO_2 zu erhalten, das die gewünschten mechanischen, physikalischen und optischen Eigenschaften aufweisen soll. Im folgenden werden die Gründe für diese Gegenwart von Wasserstoff dargelegt.

Der Zusammenbau der das Gebläse 2 bildenden Profile ist natürlich an jedem Ende mit einer nicht dargestellten Abdichtschicht bedeckt, die so angebracht ist, daß sie eine völlige Abdichtung gewährleistet und auf diese Weise Düsen 3, 4 und 5 und Durchlässe 11, 12 und 13 bildet, die seitlich gut verschlossen sind. Kanäle 14a und 14b, die im oberen Teil der Profile 10a und 10b über die gesamte Länge dieser eingebracht sind, ermöglichen eine Fluidzirkulation beispielsweise von Öl, um das Gebläse 2 auf einer optimalen Betriebstemperatur zu halten.

Eine weitere Platte 15 bedeckt die Oberseite des Gebläses 2 über seine gesamte Ausdehnung hinweg auf dichte Weise, wodurch jede Verbindung zwischen den Durchlässen 11, 12 und 13 ausgeschlossen wird.

- 18 -

030035/0799

~~- 16 - 19~~

Es ist auch festzustellen, daß das allgemeine Profil und der Zustand der die Düsen 3 bis 5 sowie die Durchlässe 11 bis 13 (Fig. 2) begrenzenden Wandflächen sowie die Querschnitte dieser so beschaffen sind, daß für gasförmige Durchlaßmengen in der Größenordnung von 3 bis 6 l/h pro Zentimeter Länge des Gebläses die Ströme am Ausgang der Düsen "laminar" sind.

Auf beiden Seiten des Gebläses 2 und auf seiner gesamten Länge weist die dargestellte Vorrichtung zwei Ansaugkanäle 16 und 17 (Fig. 1 und 2) mit quadratischem Querschnitt auf, deren Unterseite koplanar mit der Unterseite der vorbeschriebenen Profile 6a und 6b verläuft. Diese Kanäle weisen jeweils zwei Längsschlitzte 16a und 16b für den Kanal 16 bzw. 17a und 17b für den Kanal 17 auf. Die Kanäle sind über ein Leitungssystem 18 mit dem Eingang einer Ansaugpumpe 19 verbunden, die über ihren Ausgang mit dem Unterteil eines mit feuerfestem Material (Raschigringen) gefüllten Waschturms 20 verbunden ist.

Die dargestellte Vorrichtung umfaßt weiterhin zwei mit Thermostat versehene Rührwerkbehälter 21 und 22, von denen der erste Zinnchlorid, SnCl_4 , in flüssiger Form enthält und der zweite Wasser; zwei Mengenmesser 23 und 24 mit Durchflußmengen-Steuerventilen 23a bzw. 24a, die mit einer Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 60:40 gespeist werden; und zwei Ventile 25 und 26, die auf Rohrleitungssystemen 27 und 28 angeordnet sind, die die Mengenmesser mit den vorerwähnten Rührwerkbehältern verbinden. Zwei Leitungen 29 und 30 verbinden den Ausgang der Behälter 21 bzw. 22 mit dem Durchlaß 13 und den Durchlässen 11 und 12 des Gebläses 2, d.h. endgültig mit der Düse 5 dieses Gebläses, soweit die Leitung 29, und mit den Düsen 3 und 4, soweit die Leitung 30 betroffen ist.

- 19 -

030035/0798

3005797

- 19 - 20

Die Leitungen 29 und 30 durchlaufen einen Behälter E_1 , der schematisch durch einen Umriß in strichpunktierten Linien dargestellt ist, eine Heizflüssigkeit, beispielsweise Öl, enthält und in jeder geeigneten Weise auf einer konstanten Temperatur von etwa 110°C gehalten wird.

Die Vorrichtung der vorbeschriebenen Art ermöglicht es, beispielsweise eine Glasplatte mit einer Zinnoxidschicht zu beschichten, die eine Dicke in der Größenordnung von 500 mm bei gleichzeitiger guter Durchsichtigkeit, relativ geringer elektrischer Leitfähigkeit, bemerkenswerter Haftfähigkeit am Glas und erhöhter Widerstandsfähigkeit sowohl mechanischer Art als auch gegenüber Säuren aufweist.

Eine Versuchsvorrichtung dieser Art, versehen mit einem Gebläse von 20 cm Länge, bei dem die Düsenöffnungen 3, 4 und 5 eine Breite von 0,1 - 0,1 und 0,2 mm aufweisen, ermöglichte, eine auf etwa 600°C erhitzte und mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min in Richtung F (Fig. 1 und 2) angetriebene Glasplatte von 20 cm Breite und 4 mm Dicke zu behandeln. Der die Unterseite des Gebläses und die Glasoberfläche trennende Abstand betrug 6 mm.

Es wurden Behälter 21 und 22 mit einer Kapazität von etwa 200 bis 300 ml mit flüssigem SnCl_4 im Behälter 21 bzw. H_2O im Behälter 22 verwendet. Diese Behälter wurden auf solche Temperaturen erhitzt, daß für eine Trägergas-Durchflußmenge N_2/H_2 von 60 l/h im Behälter 21 und 120 l/h im Behälter 22 - Durchflußmengen, die durch Einwirkung auf die Schieber 23a und 24a reguliert wurden - eine verdünnte Reaktionsmittel-Durchflußmenge in diesem Gas von 2 mol/h Zinnchlorid, SnCl_4 , und 1 mol/h H_2O erhalten wurde. Außerdem hielt man die Temperatur des Gebläses durch Zirkulation von Öl in dessen Kanälen 14a und 14b (Fig. 2) auf einem Wert von etwa 110°C .

030035/0790

3005797

- 20 - 21

Angesichts des den Düsen 3, 4 und 5 des Gebläses 2 gegebenen Profils und insbesondere aufgrund der Tatsache, daß sie mit ihren Seitenwänden auf eine gemeinsame Linie L hin zusammenlaufen, treten die aus diesen Mundstücken austretenden gasförmigen Ströme, d.h. der Strom SnCl_4 in bezug auf die Düse 5 und der Strom von Wasserdampf in bezug auf die Düsen 3 und 4, die laminar sind, erst in gegenseitige Berührung, indem sie sich seitlich leicht berühren, und dann immer unmittelbarer entsprechend dem Maß, wie sie sich der vorerwähnten Linie "L" nähern. Der kombinierte Strom dieser drei gasförmigen Flüsse wird immer weniger laminar, je mehr diese Flüsse ineinanderfließen. Dies findet jedoch tatsächlich erst unmittelbar nahe der Oberfläche des Glases V statt, das wie vorbeschrieben auf etwa 600°C erhitzt worden ist, so daß die Kombinationsreaktion



auf dem Glas stattfindet. Hier ist festzustellen, daß, wenn man nicht besondere Vorkehrungen trafe, diese Reaktion unter Erzeugung einer großen Menge Zinnoxid SnO_2 , und Hydroxiden der Art $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ am Ausgang der Düsen 3 bis 5 des Gebläses 2 auf sehr heftige Weise stattfände, was das Risiko eines teilweisen oder totalen Verstopfens aller oder eines Teils der Düsen mit sich brächte unter Ablagerung der gleichen Zinnoxide auf dem Glas in Form eines weißen Schleiers und nicht in Form der gewünschten halbleitenden, durchsichtigen Schicht.

- 21 -

030035/0790

3005797

- 21 - 22

Mittels der beschriebenen Vorrichtung wurde diese Gefahr ausgeräumt, indem den beiden gasförmigen Strömen von SnCl_4 und H_2O -Dampf ein Reduktionsmittel in Form von H_2 beige-mengt wurde, das in das Trägergas eingeschlossen war. Der Wasserstoff ist ein weder mit SnCl_4 noch mit H_2O reagierendes Gas. Darüber hinaus wirkt er als Katalysator. Er kann daher als inertes Trägergas verwendet werden.

Die Kombinationsreaktion von SnCl_4 und H_2O findet nicht nur im Mittelbereich des Gebläses 2 statt, d.h. nahe dem Teil dieses Gebläses, in dem die Düsen 3, 4 und 5 sich öffnen. Diese Reaktion findet statt, während die Pumpe 19 derart wirkt, daß durch die auf beiden Seiten des Gebläses angeordneten Kanäle 16 und 17 ein Unterdruck an den rechten und linken Enden (in der Zeichnung) des Raums zwischen der Glasplatte V und der Unterseite der Profile 6a und 6b des Gebläses entsteht. Aus diesem Grund bildet sich in diesem Raum ein gasförmiger Strom, der vom Mittelteil dieses Raumes zu den bereits erwähnten Kanälen 16 und 17 fließt. Dieser Strom enthält vor allem einen Teil SnCl_4 und H_2O , die in dem Trägergas dispergiert sind und noch nicht reagiert haben, die bereits gebildeten HCl -Dämpfe und eine gewisse Menge Trägergas, das von den Reaktionsmitteln befreit ist, die schon reagiert haben. Die Reaktion zwischen SnO_2 und H_2O kann also mit den restlichen Reaktionsgasen auf einer gewissen Länge auf beiden Seiten der Linie "L" des Zusammenlaufs der Düsen weiter stattfinden.

- 22 -

030035/0799

- 22 - 23

Die mittels der Kanäle 16 und 17 realisierte Ansaugkraft wird so gewählt, daß die von dem Gebläse ausgesandten Reaktionsgase in diesem Raum nur während der Zeit aufrechterhalten bleiben, die unbedingt erforderlich ist, um eine Ablagerung von SnO_2 auf dem Glas zu erreichen, eine Ablagerung, die in Form einer durchsichtigen Schicht stattfindet und nicht in Form einer pulverförmigen Zunahme an SnO_2 . Selbstverständlich darf die Ansaugung auch nicht zu stark sein, weil andernfalls die aus dem Gebläse ausgesandten Reaktionsgase nicht die Zeit hätten, die Oberfläche des Glases zu erreichen. Die Intensität der Ansaugung ist daher bestimmend für die Qualität und die Geschwindigkeit des Anwachsens der Schicht. Es ist auch zu betonen, daß man dank dieser Ansaugung auf eine gewisse Weise den zwischen dem Gebläse und der Glasplatte befindlichen Raum von der Umgebungsatmosphäre isoliert, einen Raum, in dem die gewünschte Reaktion stattfindet, und man verhindert einerseits jedes mögliche Eindringen von zusätzlicher Feuchtigkeit in diesen Raum, die die Kombinationsreaktion beeinflussen könnte, und andererseits jedes Entweichen von schädlichen Dämpfen, beispielsweise HCl oder Wasserstoff, in diese Umgebungsatmosphäre, wobei die Umgebungsatmosphäre die Neigung zeigt, zu den Schlitzten 16a und 16b bzw. 17a und 17b hin zu strömen, indem sie zwischen dem Kanal 16 bzw. dem Kanal 17, der Glasplatte V und dem Gebläse 2 hindurchströmt.

Die dank der Pumpe 19 angesaugten gasförmigen Erzeugnisse werden, wie beschrieben, so zum Waschturm 20 geleitet, daß die flüchtigen Restsäuren einer Filterung und einer Mitnahme durch das Wasser unterworfen werden, wobei die sich ergebende Säurelösung von den gewaschenen und durch die Leitung 20a entfernten Gasen getrennt werden.

030035/0799

- 23 -

3005797

- 25 - 24

Unter den vorbeschriebenen Betriebsbedingungen betrug der Reaktionsertrag etwa 70%. Das Glas war auf seiner gesamten Oberfläche mit einer SnO_2 -Schicht von 500 nm Dicke mit einer Durchsichtigkeit von 90 bis 95% entsprechend den Mustern und mit einer mittleren Leitfähigkeit von $R_g = 200 \Omega$ beschichtet.

Außerdem hat sich erwiesen, daß die auf diese Weise erhaltenen SnO_2 -Beschichtung eine besonders große Härte aufwies, die über der des Glases lag, auf dem sie abgelagert worden war. Ihre Widerstandsfähigkeit war daher außerordentlich bedeutend, sowohl gegenüber intensivsten mechanischen Belastungen, beispielsweise Stoß, als auch gegen Angriffe durch Säuren. Dieses Glas konnte insbesondere einem Bombageverfahren mit einem Krümmungshalbmesser von 15 cm unterworfen werden, nachdem es auf eine Temperatur zwischen 600° und 700°C gebracht worden war, ohne daß irgendeine Beschädigung der SnO_2 -Beschichtung eintrat. Es war ebenso möglich, es unter den für normales Glas üblichen Bedingungen zu härten. Schließlich ist festzustellen, daß eine mit einer SnO_2 -Schicht beschichtete Glasplatte unter den beschriebenen Bedingungen und Modalitäten mit einem Diamanten geschnitten werden kann, indem die Vorder- oder die Rückseite der Platte angegriffen wird, ohne daß die Beschichtung dabei abblättert.

Mit der gleichen Vorrichtung und unter Arbeitsbedingungen, die sich von den beschriebenen nur im Hinblick auf die Mitnahmgeschwindigkeit der Platte V unterscheiden, wobei diese Geschwindigkeit auf etwa 10 m/min erhöht wurde, erhielt man eine SnO_2 -Ablagerung mit einer Dicke von etwa 10 nm,

- 24 -

030035/0799

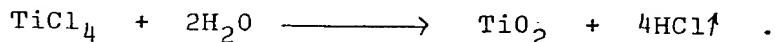
3005797

- 24 - 25

einer mittleren Leitfähigkeit von $R_a = 1,5 \text{ K } \Omega$, einer Durchsichtigkeit von fast 100% für die sichtbare Strahlung und mechanischen Eigenschaften, die praktisch gleich denen der Ablagerung waren, die bei Mitnahme der Glasplatte mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min erhalten wurde.

Die vorbeschriebene Vorrichtung kann auch für die Ablagerung einer TiO_2 -Schicht auf einer Glasplatte durch C.V.D. verwendet werden. Es genügt dafür, in dem Rührwerkbehälter 21 das Zinnchlorid, SnCl_4 , durch Titan-chlorid, TiCl_4 , zu ersetzen. Man kann auch ein Trägergas verwenden, das ausschließlich aus Stickstoff besteht.

Am Ausgang des Gebläses 2 findet folgende Reaktion statt:



Eine Glasplatte von 20 cm Breite und 4 mm Dicke, erhitzt auf eine Temperatur von 600°C , wurde längsseits mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min an dem Gebläse mit einem Abstand von 6 mm von diesem vorbeigeführt. Durch Einwirkung auf die Schieber 23a und 24a wurde der Träger-gasdurchfluß auf 60 l/h für den Durchflußmesser 23 und 120 l/h für den Durchflußmesser 24 eingestellt. Die Behälter 21 und 22 wurden erhitzt, damit die Durchflußmenge an Reaktionsmitteln 0,2 mol/h TiCl_4 und 0,01 mol/h H_2O betrug.

- 25 -

030035/0799

3005797

- 25 - 26

Man erhielt eine Schicht aus TiO_2 von 0,01 μm Dicke mit einer Durchsichtigkeit für sichtbares Licht von etwa 75% und einer Reflexionskraft für dieses sichtbare Licht in der Größenordnung von 50%, d.h. sie war höher als die des die Ablagerung tragenden Glases. Die mechanische Widerstandskraft war der einer wie vorbeschrieben erhaltenen SnO_2 -Ablagerung vergleichbar.

Die unmittelbare Zugabe von H_2 zum Abschwächen der Reaktionsstärke der Kombination des $SnCl_4$ und des Wasserdampfes stellt nicht die einzige mögliche Maßnahme dar. Entsprechend einer Abwandlung der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, ein ausschließlich aus Stickstoff bestehendes Trägergas zu verwenden und an Ort und Stelle den zur Reduktion erforderlichen Wasserstoff aus Methanol, CH_3OH , zu erzeugen. Fig. 1a zeigt, wie die bereits beschriebene (Fig. 1) Vorrichtung abgewandelt werden muß.

Die neue Vorrichtung muß zusätzlich einen das Methanol enthaltenden Rührwerkbehälter 31, einen Durchflußmesser 32 mit seinem Durchflußregelschieber 32a, ein Ventil 33, das auf einem Rohrleitungssystem 34 angebracht ist, das den Durchflußmesser 32 mit dem Behälter 31 verbindet, und schließlich eine Leitung 35 aufweisen, die den Ausgang dieses Behälters mit der Leitung 30 und von dort mit den Durchgängen 11 und 12 des Gebläses 2, d.h. den äußeren Düsen 3 und 4 dieses Gebläses verbindet.

Die Leitungen 29, 30 und 35 durchqueren einen schematisch durch einen Umriß in strichpunktierter Linie dargestellten Behälter E_2 , der eine Heizflüssigkeit, beispielsweise Öl,

030035/0799

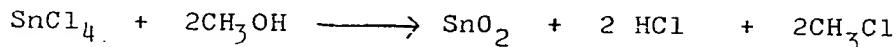
- 26 -

3005797

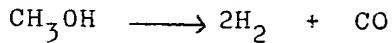
- 26 - 27

enthält, das auf irgendeine geeignete Weise auf einer konstanten Temperatur von etwa 110°C gehalten wird.

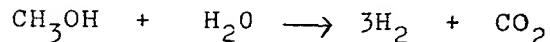
In Gegenwart des SnCl_4 kann das Methanol mit diesem wie folgt reagieren:



Angesichts der relativ hohen Temperatur am Ausgang der Düsen kann das Methanol im übrigen durch folgende Reaktion zerfallen:



Es kann auch mit H_2O reagieren entsprechend der Reaktion



In dem einen wie im anderen Fall hat man also an Ort und Stelle eine Produktion von Wasserstoff, der für die Steuerung der bereits beschriebenen, wesentlichen Reaktion erforderlich ist:



Es ist festzustellen, daß der Versuch es nicht ermöglichte zu bestimmen, welche der drei vorerwähnten, das CH_3OH betreffenden Reaktionen vorzuziehen ist. Es ist bereits

- 27 -

030035/0799

- 28 - 28

bemerkt worden, daß unter den im folgenden beschriebenen Betriebsbedingungen die Einleitung des Methanol in den Ablagerungsprozeß der gewünschten SnO_2 -Schicht tatsächlich ermöglichte, dieses Verfahren auf gleiche Weise wie beim Fall der Verwendung von Wasserstoff vermischt mit Stickstoff als Trägergas (Fig. 1) zu steuern.

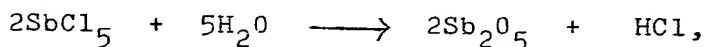
Um mit der bereits beschriebenen Pilotvorrichtung, abgewandelt durch die Zufügung der zusätzlichen für diese Ausführungsform geeigneten Mittel, eine Glasplatte von 20 cm Breite mit einer durchsichtigen Beschichtung von SnO_2 zu erhalten, ließ man durch jeden der drei Behälter 21, 22 und 31 eine Durchflußmenge von etwa 60 l/h Stickstoff laufen, wobei alle Durchflußmengen durch Einwirkung auf die Schieber 23a, 24a und 32a, mit denen die Durchflußmesser 23, 24 und 32 versehen sind, reguliert wurden. Man hat diese Flaschen auf geeignete Temperaturen gebracht, damit ihre entsprechenden Reaktionsmittel-Durchflußmengen 1 mol/h SnCl_4 bzw. 1 mol/h H_2O bzw. 0,5 mol/h CH_3OH betrugen. Die Temperatur des Gebläses, aufrechterhalten durch Ölzirkulation, betrug wie vorher 110°C , während die Glasplatte auf eine Temperatur von etwa 600°C vorgeheizt wurde. Das Glas wurde in Richtung F mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min mitgenommen, wobei es auf 6 mm Abstand von der Unterseite der das Gebläse bildenden Profile 6a und 6b gehalten wurde.

Die erhaltene SnO_2 -Beschichtung hat sich hinsichtlich der Dicke, der Qualität und der mechanischen, elektrischen und physikalischen Eigenschaften in bezug auf die analoge Beschichtung, die mittels der in Fig. 1 veranschaulichten Vorrichtung erhalten wurde, als praktisch identisch erwiesen.

- 28 - 29

Die den Gegenstand der Fig. 1b bildende Abwandlung der Vorrichtung ist mehr im einzelnen zur Herstellung von Schichten aus mit Antimon dotiertem SnO_2 durch Ersetzen bestimmter Zinnatome durch Sb bestimmt. Es ist bekannt, daß es dank einer solchen Dotierung insbesondere möglich ist, eine relativ erhebliche Verminderung des spezifischen Leitungswiderstandes der Beschichtung zu erreichen.

Eine solche Dotierung kann durch die folgende Reaktion erhalten werden:



die die zusätzliche Einleitung von Antimonionen in die kristalline Struktur des SnO_2 ermöglicht.

Da das Antimonchlorid mit Wasser, aber nicht mit Zinnchlorid reagiert, wird die Vorrichtung entsprechend der Fig. 1b so verwirklicht, daß das SnCl_5 nur am Ausgang des Gebläses 2 mit H_2O zusammengebracht wird, wobei es mit dem Zinnchlorid, SnCl_4 , vermischt wird. Auf diese Weise findet die obengestehende Reaktion gleichzeitig mit der Kombinationsreaktion von SnCl_4 und Wasserdampf statt.

Die neue Vorrichtung unterscheidet sich von der der Fig. 1 durch Hinzufügung eines Rührwerkbehälters 36, der flüssiges Antimonchlorid, SbCl_5 , enthält, eines Durchflußmessers 37 mit einem Regelventil 37a, einem auf einem Rohrleitungssystem 39 angebrachten Ventil 38 und schließlich einer Leitung 40, die den Ausgang dieses Behälters mit der Leitung

- 29 -

030035/0799

3005797

- ~~29~~ - 30

29 und damit mit der Mitteldüse 5 des Gebläses durch den Durchgang 13 dieses Gebläses hindurch (Fig. 2) verbindet.

Die Leitungen 29, 30 und 40 durchlaufen einen Behälter E_3 , der schematisch durch einen in strichpunktirten Linien angedeuteten Umriß dargestellt ist und der eine Heizflüssigkeit, beispielsweise Öl, enthält, das auf jede geeignete Weise auf einer konstanten Temperatur von etwa 110°C gehalten wird.

Eine Pilotvorrichtung dieser Art, versehen mit einem Gebläse mit Eigenschaften, die denen des Gebläses der bereits beschriebenen Pilotvorrichtung identisch sind und entsprechend dem Schema der Fig. 1 angebracht sind, ermöglicht es, eine Glasplatte von 20 cm Breite und 4 mm Dicke mit einer Ablagerung von mit Antimon dotiertem SnO_2 von 500 nm Dicke zu versehen. Die Betriebsbedingungen waren im wesentlichen folgende:

Das Glas wurde auf eine Temperatur von etwa 600°C erhitzt und längsseits in einem Abstand von 6 mm von dem Gebläse mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min verschoben. Das verwendete Trägergas war eine Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff $\text{N}_2\text{--}40\%\text{H}_2$, und die Durchflußmengen dieses Gases wurden mittels Einwirkung auf die der Ventile 23a, 24a und 33a auf folgende Werte eingestellt: 60 l/h für den flüssigen SnCl_4 enthaltenden Behälter 21, 60 l/h für den H_2O enthaltenden Behälter 22 und 20 l/h für den flüssigen SnCl_5 enthaltenden Behälter 36. Die Behälter wurden im übrigen erhitzt, damit die Durchflußmenge der Reaktionsmittel 2 mol/h SnCl_4 , 2 mol/h H_2O und 0,1 mol/h SbCl_5 betrug.

- 30 -

030035/0799

- 30 - 31

Man erhielt eine dotierte SnO_2 -Schicht, die einen spezifischen Leitungswiderstand R_σ in der Größenordnung von 70Ω und eine Durchsichtigkeit von 60% aufwies. Die anderen Eigenschaften wie mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Stoß, Abriß oder Abschneiden mittels Diamanten, Widerstandsfähigkeit gegen Säure, Fähigkeit, einer thermischen Behandlung unterworfen zu werden, die zur Härtung des Glases dient, auf dem die Schicht abgelagert ist, entsprechen denen der Schichten von nicht dotiertem SnO_2 , die auf die bereits vorbeschriebene Weise abgelagert wurden. Ihre Reflexionsfähigkeit ist praktisch identisch mit der des Glases, auf dem die erhaltene Schicht abgelagert wurde.

Mit dieser Vorrichtung und unter Betriebsbedingungen, die sich von den oben angegebenen nur im Hinblick auf die Mitnahmgeschwindigkeit der Glasplatte V -wobei diese Geschwindigkeit auf etwa 10 m/min erhöht wurde- unterschieden, erhielt man eine mit Antimon dotierte SnO_2 -Ablagerung mit einer Dicke von etwa 10 nm, einer mittleren Leitfähigkeit von $R_\sigma = 500 \Omega$, einer Durchsichtigkeit von 80% für sichtbare Strahlung und mechanischen Eigenschaften, die denen identisch waren, die mit der SnO_2 -Ablagerung erreicht wurden, die ebenfalls mit Antimon dotiert war und eine Glasplatte bedeckte, die mit einer Geschwindigkeit von 2m/min mitgenommen wurde.

Obwohl die in Fig. 1b dargestellte Vorrichtung als Reduktionsmittel Wasserstoff verwendet, das in das Trägergas, den Stickstoff, eingeleitet wird, ist offensichtlich, daß es auch möglich wäre, eine ähnliche Vorrichtung vorzusehen, in der das Reduktionsmittel aus Methanol, CH_3OH , gewonnen

- 31 -

030035/0799

- 31 - 32

wird, wie im Fall des Ausführungsbeispiels der Fig. 1a. Die neue Vorrichtung wäre daher eine Kombination der Vorrichtungen der Fig. 1a und 1b, da sie zusätzlich zu den Behältern 21 und 22, die das SnCl_4 bzw. Wasser enthalten, Behälter 31 und 36 aufwiese, die das CH_3OH bzw. das SbCl_5 enthalten, auf weisen würde. Diese Behälter wären auf gleiche Weise an das Gebläse 2 angeschlossen wie die Konstruktionsteile der Fig. 1, 1a und 1b. In einem solchen hypothetischen Fall würden die vorerwähnten Behälter mit Stickstoff gespeist, und zwar mit Durchflußmengen von 60 l/h, mit Ausnahme des SbCl_5 -Behälters, der nur 20 l/h enthielte. Die Heiztemperaturen des Behälters wären so beschaffen, daß die Durchflußmengen der Reaktionsmittel, die zum Gebläse 2 hin geführt werden, die folgenden wären: 1 mol/h für SnCl_4 , 1 mol/h für H_2O , 2 mol/h für CH_3OH und 0,1 mol/h für SbCl_5 .

Der spezifische Leitungswiderstand, die Reflexionskraft und die Durchsichtigkeit der SnO_2 -Schichten auf dem Glas können in sehr hohem Maße verbessert werden, wenn diese Schichten mit Fluor dotierte Schichten sind. Hierfür verwendet man vorzugsweise die beschriebene Vorrichtung entsprechend Fig. 1, die durch einen Zylinder 41 vervollständigt ist, der gasförmiges HF enthält, sowie durch eine Leitung 42, die diesen Zylinder mit der Leitung 30 verbindet, wobei das Ganze in gestrichelten Linien in der Zeichnung dargestellt ist.

Ein Glas mit 4 mm Dicke, das auf eine Temperatur von etwa 600°C gebracht wurde, ist durch Vorbeiführen an dem Gebläse mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min und in einem Abstand von 6 mm von diesem Gebläse mit einer Schicht von 900 nm

3005797

- 32 - 33

mit Fluor dotiertem SnO_2 beschichtet worden. Die Durchflußmengen an Trägergas (eine Mischung aus N_2 40% H_2) betrugen 60 l/h für SbCl_4 und Wasserdampf. Die Durchflußmenge an HF betrug 0,1 l/min.

Die mit Fluor dotierte SnO_2 -Ablagerung hat sich als besonders leistungsfähig erwiesen. In der Tat betrug ihr spezifischer Leitungswiderstand $R_\square = 20 \Omega$, ihre Reflexionskraft für sichtbares Licht lag über der des Glases, das die Ablagerung trug, und ihre Reflexionskraft für Infrarot erwies sich als besonders hoch, sie lag in der Größenordnung von 75%. Im übrigen betrug die Durchsichtigkeit für sichtbares Licht 90%. Die Eigenschaften der mechanischen Widerstandskraft waren ebenfalls sehr hoch: Das mit mit Fluor dotiertem SnO_2 beschichtete Glas konnte einer thermischen Härtungs-Behandlung unterworfen werden, die denjenigen entsprach, denen man üblicherweise Fahrzeugscheiben aussetzt, beispielsweise Seitenscheiben von Kraftfahrzeugen. Es war auch möglich, eine solche Platte unter Hitze (Temperatur von etwa 650°C) mit Krümmungsradien von 15 cm zu wölben, ohne die Eigenschaften der dotierten SnO_2 -Ablagerung zu verändern. Außerdem konnte eine in der beschriebenen Weise beschichtete Glasplatte auf traditionelle Weise bearbeitet werden (Schneiden, Schleifen usw..), ohne daß die Ablagerung beschädigt wurde. Die mit F dotierte SnO_2 -Schicht wies tatsächlich eine Härte auf, die über der des Glases lag, das sie trug, und konnte nicht zerkratzt werden; außerdem haben sich ihre chemische Widerstandskraft gegen Säure und ihre Widerstandskraft gegen Stöße als besonders hoch erwiesen.

- 33 -

030035/0799

Es ist ebenfalls festzustellen, daß eine mit Fluor oder Antimon dotierte SnO_2 -Schicht, die unter den beschriebenen Bedingungen auf einer Glasplatte abgelagert wurde, mit Silber oder einer Silberfarbe bei 600°C beschichtet werden konnte, beispielsweise um elektrische Kontakte zu bilden. Eine solche Silberablagerung haftet sehr gut auf der Oberfläche der SnO_2 -Ablagerung.

Mit der gleichen Vorrichtung (Fig. 1b) und unter Arbeitsbedingungen, die sich in bezug auf die Mitnahmgeschwindigkeit der Glasplatte V von den vorerwähnten nur dadurch unterschieden, daß diese Geschwindigkeit auf etwa 10 m/min erhöht wurde, erhielt man eine mit Fluor dotierte Ablagerung von SnO_2 , die eine Dicke von etwa 10 nm, eine mittlere Leitfähigkeit von $R_a \approx 200 \Omega$, eine Durchsichtigkeit von fast 100% für sichtbare Strahlen, eine Reflexionskraft für Infrarot von 25% und mechanische Eigenschaften aufwies, die mit denen identisch waren, die man mit einer ebenfalls mit Fluor dotierten SnO_2 -Ablagerung durch Mitnahme der Glasplatte mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min erhielt.

Während die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung, vervollständigt durch den gasförmigen HF enthaltenden Zylinder 41 und eine Leitung 42, die diesen Zylinder mit der Leitung 30 verband, Wasserstoff als Reduktionsmittel verwandte, das in das Trägergas (den Stickstoff) eingeleitet wurde, ist es offensichtlich auch möglich, eine Vorrichtung vorzusehen, bei der Schichten von mit Fluor dotiertem SnO_2 erhalten werden und in der das Reduktionsmittel aus Methanol, CH_3OH , erhalten wird wie im Fall des Ausführungsbeispiels der in Fig. 1a dargestellten Vorrichtung. Diese neue Vorrichtung wäre eine Kombination der Vorrichtungen der Fig. 1

- 34 - 35

und 1a: Sie würde sich praktisch darstellen als die Vorrichtung der Fig. 1a unter Hinzufügung des HF-Zylinders 41, verbunden mit der Leitung 30 über die Leitung 42, wobei alle diese Elemente bereits in Verbindung mit der Ausführungsform der Vorrichtung nach Fig. 1, dargestellt in dieser Figur in gestrichelten Linien, beschrieben sind.

In einem solchen hypothetischen Fall würden die Behälter 21, 22 und 31 mit Durchflußmengen von 60 l/h an Stickstoff gespeist, wobei der HF-Durchfluß 0,1 l/h betrüge. Sie würden auf solche Temperaturen gebracht, daß die zum Gebläse 2 geleiteten Durchflußmengen an Reaktionsmitteln 1 mol/h für SnCl_4 , 1 mol/h für H_2O und 2 mol/h für CH_3OH betrügen.

Unter den obenstehenden Bedingungen wurde ein auf eine Temperatur von etwa 600°C gebrachtes Glas mit einer Schicht von 600 nm mit Fluor dotiertem SnO_2 beschichtet durch Vorbeiführen vor dem Gebläse 2, Halten auf einer Temperatur von etwa 110°C in der vorherbeschriebenen Weise, mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min und mit einem Abstand von etwa 6 mm von diesem Gebläse.

Die derart erhaltene Ablagerung von SnO_2 wies einen spezifischen Leitungswiderstand von $R_a = \text{etwa } 40 \Omega$ auf. Die anderen Eigenschaften physikalischer, optischer und mechanischer Natur blieben vergleichbar denen der mit Fluor dotierten SnO_2 -Ablagerung, die durch direktes Einleiten von Wasserstoff in das Trägergas (Vorrichtung entsprechend Fig. 1, vervollständigt durch Zufügen des Zylinders 41) erhalten wurde.

- 35 -

030035/0799

- 35 - 36

Die Verwendungen von Glasplatten aller Größen, beschichtet mit einer mit Antimon oder Fluor dotierten SnO_2 -Schicht, können entsprechend ihren Leistungen physikalischer und elektrischer Natur sehr abgewandelt werden.

Obgleich eine nicht dotierte SnO_2 -Schicht einen relativ hohen spezifischen Leitungswiderstand aufweist, wenn man sie mit dem Leitungswiderstand einer entsprechenden mit Antimon oder Fluor dotierten Schicht vergleicht, kann eine mit einer solchen Schicht beschichtete Glasplatte beispielsweise als Fenster oder Balkontür von Wohnungen, Schiffen oder Zügen verwendet werden wegen ihrer guten Durchsichtigkeit für sichtbares Licht und ihrer Reflexionskraft für Infrarot, die relativ erheblich sind. Eine solche Platte hat eine ausreichend erhebliche athermische Kraft, um die Menge der Wärmestrahlung der Sonne, die durch diese Platte dringen kann, in einem ausreichend hohen Maß zu vermindern.

Diese athermische Kraft ist offensichtlich höher, wenn es sich um ein mit Antimon dotierter SnO_2 -Schicht beschichtetes Glas handelt oder um ein Glas, das mit mit Fluor dotiertem SnO_2 beschichtet ist. Außerdem ist es, da der spezifische Leitungswiderstand derartiger Schichten ziemlich gering ist für die mit Fluor dotierte SnO_2 -Schicht und sehr gering für die mit Antimon dotierte SnO_2 -Schicht, möglich, mit dotiertem SnO_2 beschichtete Gläser als Heizfenster, beispielsweise Heckscheiben von Fahrzeugen, zu verwenden.

Es konnte beobachtet werden, daß in einer sehr erheblichen Feuchtigkeitsatmosphäre eine Glasplatte mit einer Be-

- ~~36~~ - 37

schichtung aus nicht dotiertem oder mit Antimon oder mit Fluor dotiertem SnO_2 sich nicht mit einer gleichmäßigen Schicht Schwitzwasser bedeckte, sondern eher mit einer Vielzahl von Tröpfchen, die die Sichtbarkeitsfähigkeit durch die Ablagerung als solche und durch die Glasplatte hindurch erheblich weniger veränderte.

Diese Eigenschaft ist offensichtlich besonders vorteilhaft im Fall von Glasplatten, die Scheiben bilden sollen, insbesondere Scheiben von Fahrzeugen, und ganz besonders Windschutzscheiben und Heckscheiben von Kraftfahrzeugen, Autobussen oder Lastwagen.

Obgleich in der vorstehenden Beschreibung Bezug auf Ausführungsformen von Vorrichtungen genommen wurde, bei denen die mit einer Schicht von dotiertem oder nicht dotiertem SnO_2 beschichteten Glasplatten noch immer mit einem Abstand von dem Gebläse angeordnet sind, der demjenigen entspricht, der dieses Gebläse und die Konvergenz-Kante von den Seitenwänden der drei Düsen dieses Gebläses trennt, ist festzustellen, daß es in der Praxis möglich ist, diesen Abstand geringfügig zu verringern, so daß die Mischung der aus diesen Düsen ausgestoßenen Reaktionsmittel auf dem Glas aufschlägt und eine relativ intensive örtliche Wirbelung hervorruft, die diese Mischung fördert.

Es ist schließlich festzustellen daß, obwohl im Rahmen des durch Bezugnahme auf Fig. 1, 1a, 1b und 2 der beigefügten Zeichnung beschriebenen Verfahrens und der Vorrichtungen erwähnt, die Verwendung von Wasserstoff als Steuermittel

3005797

- ~~37~~ - 38

für die Kombinationsreaktion von SnCl_4 und H_2O zum gleichen Ziel und mit gleichem Erfolg ebenfalls stattfinden könnte, wenn eine solche Reaktion erhalten würde, indem man Verfahren und Vorrichtungen anderer Art verwirklicht, die entsprechend der V.C.D.-Technik arbeiten wie diejenigen, die von H.Koch in dem eingangs genannten Artikel oder in der DE-OS 21 23 274 beschrieben wurden.

Se/MP - 27 562

030035/0799

BAD ORIGINAL

-39-

Leerseite

27 562

Nummer:

Int. Cl. 2:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

30 05 797

C 23 C 11/08

13. Februar 1980

28. August 1980

Blatt 1

-41-

3005797

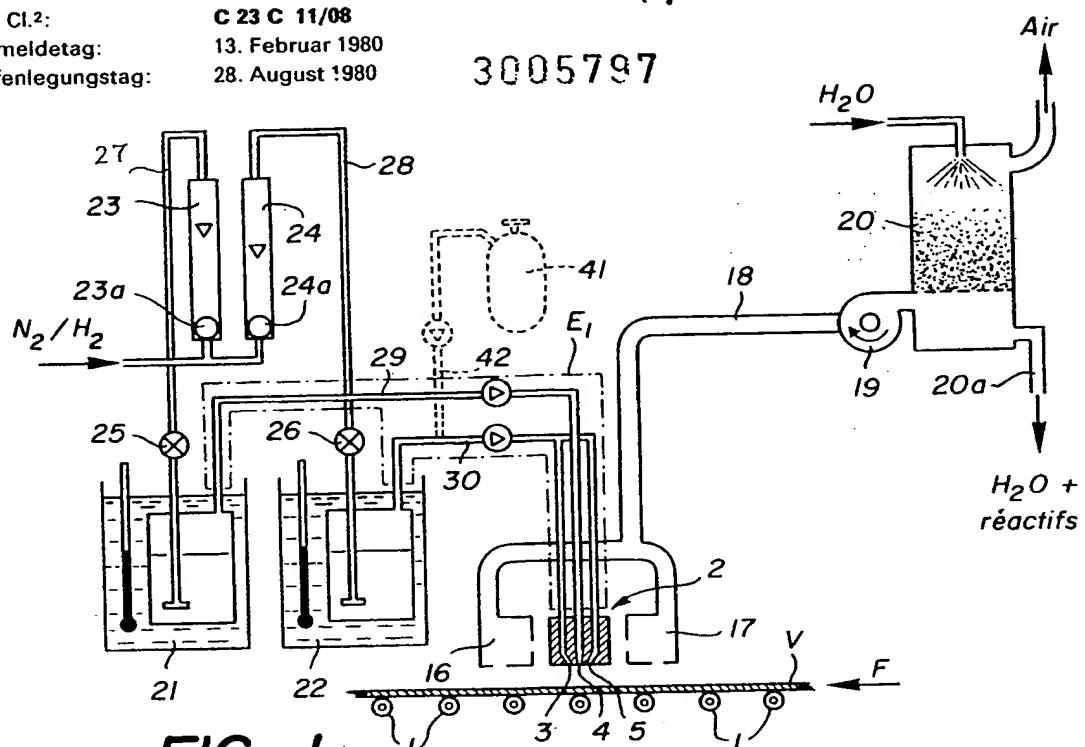
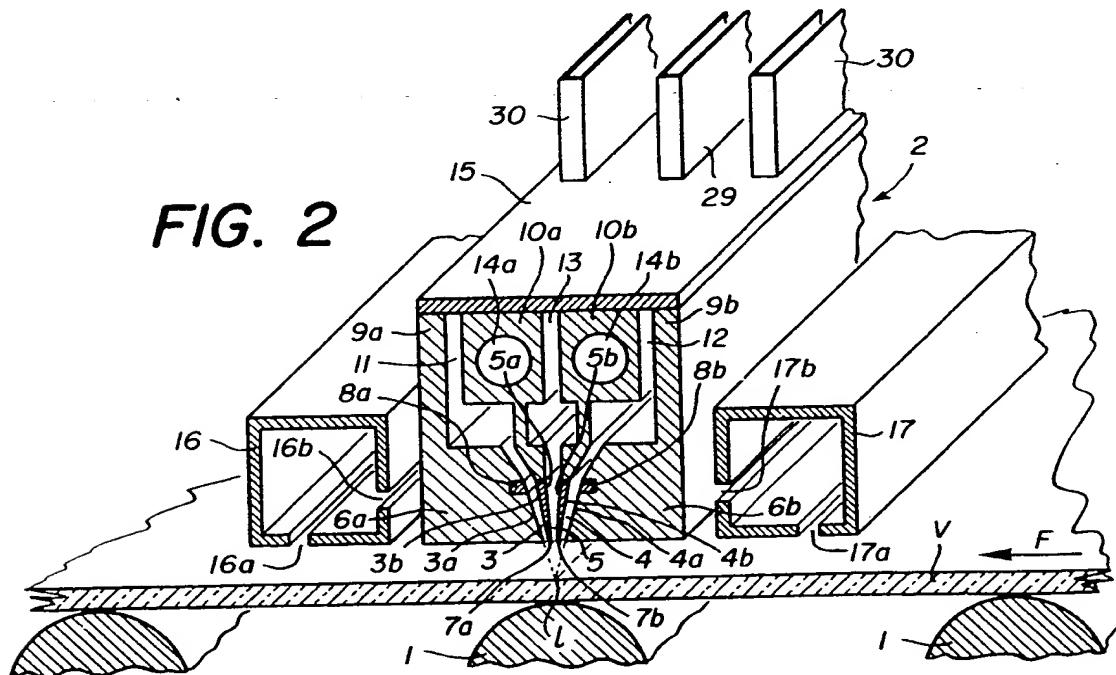


FIG. 1



030035/0799

SOCIETA ITALIANA VETRO-SIV - S.p.A.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-40-

3005797

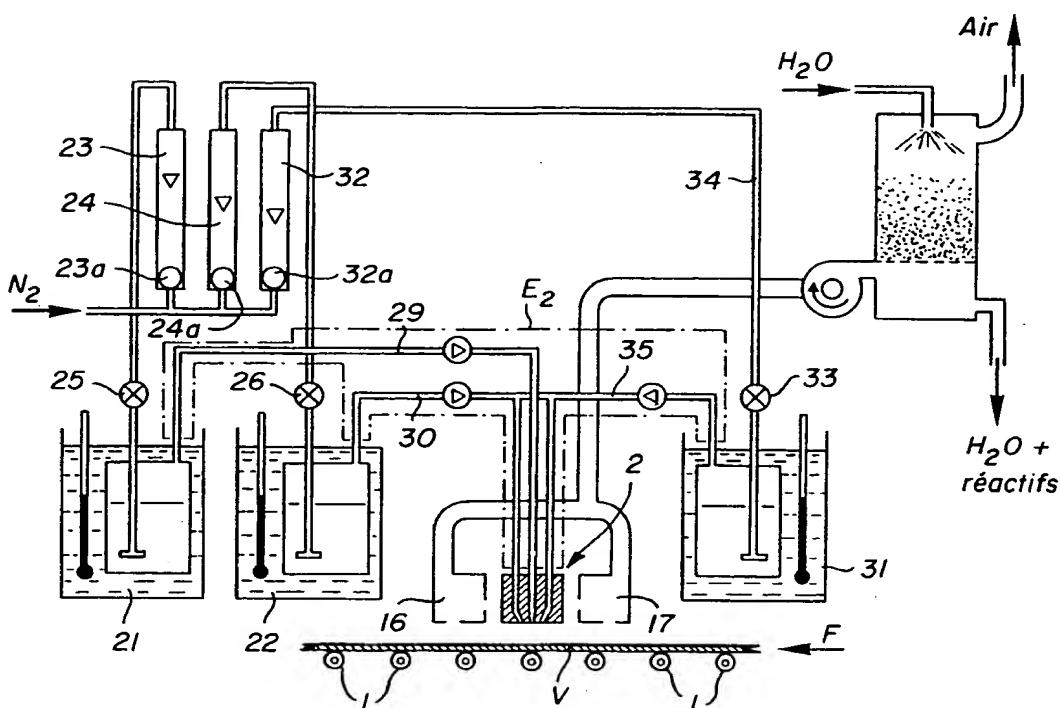


FIG. 1a

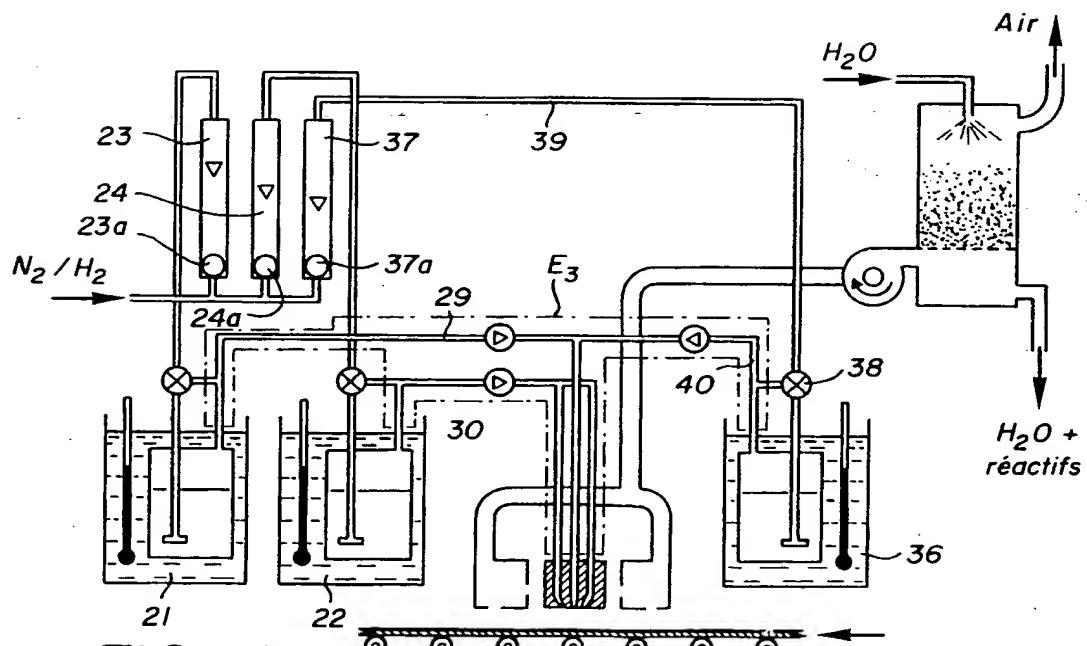


FIG. 1b

030035/0799

SOCIETA ITALIANA VETRO - S.p.A.

THIS PAGE BLANK (USPTO)